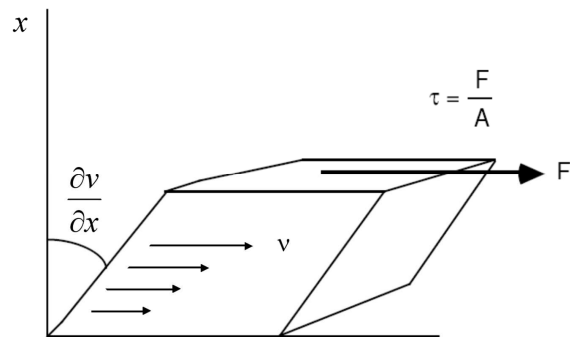


# TÓPICOS ESPECIAIS EM MATERIAIS POLIMÉRICOS – QUI510

Prof. Cláudio

## VISCOSIMETRIA DE SOLUÇÕES DILUÍDAS E CROMATOGRAFIA POR EXCLUSÃO DE TAMANHO

- A intensidade dessa força (F) é dependente de dois fatores, quais sejam: a área do plano de contato entre as camadas e o gradiente de velocidade normal a esse plano.



## Princípios (Viscosimetria)

- A viscosidade de um líquido é uma medida da sua dificuldade ou facilidade em fluir.
- A alta viscosidade de soluções (mesmo que muito diluídas) de polímeros é uma das propriedades mais óbvias que distinguem essas soluções daquelas de substâncias de massas molares baixas.
- Medidas de viscosidade de soluções diluídas de polímeros constituem a técnica mais simples e mais largamente utilizada para determinar massas molares de forma rotineira.
- Quando duas camadas fluidas passam uma pela outra com uma certa velocidade relativa, ambas experimentam uma força que tende a se opor aos seus movimentos.

- Matematicamente, o efeito é expresso pela seguinte equação: .

$$F \propto A \frac{\partial v}{\partial x}$$

onde  $v$  = velocidade na direção do fluxo ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$\partial v$  = diferença das velocidades entre duas camadas fluidas ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )

$\partial x$  = diferença na posição, normal ao fluxo, entre duas camadas (m)

$A$  = área de contato ( $\text{m}^2$ )

Introduzindo uma constante de proporcionalidade, temos que:

$$\tau = \eta \frac{\partial v}{\partial x}$$

onde a constante de proporcionalidade  $\eta$  é definida como viscosidade dinâmica do líquido e o parâmetro  $\tau = F/A$  é denominado tensão de cisalhamento viscoso.

Quando  $\eta$  é constante e, portanto, independente do gradiente de velocidade  $dv/dx$ , dizemos que o fluido é *Newtoniano*; esse é o caso para as soluções de polímero em geral, em baixos gradientes.

Embora a expressão acima sirva para definir a viscosidade, ela não foi deduzida em termos de quantidade mensuráveis. A taxa de fluxo laminar Newtoniano de um líquido através de um tubo capilar de comprimento  $\ell$  e raio  $r$  é dado pela Lei de Poiseuille:

$$\frac{\partial V}{\partial t} = \frac{\pi r^4}{8\eta\ell}$$

onde  $dV/dt$  é o volume de líquido passando através do capilar na unidade de tempo e  $P$  é a diferença de pressão hidrostática produzindo o fluxo ( $\rho gh$ ).

Denotando a viscosidade e a densidade da solução, respectivamente, por  $\eta$  e  $\rho$ , e os valores correspondentes para o solvente puro como  $\eta_0$  e  $\rho_0$ , definimos a *viscosidade relativa* ( $\eta_{rel}$ ) como:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{A\rho t}{A\rho_0 t_0} \Rightarrow \eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \cdot \frac{\rho}{\rho_0}$$

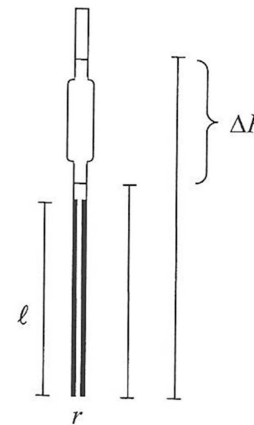
Para soluções muito diluídas a densidade da solução é praticamente igual à do solvente puro, de tal modo que:

$$\eta_{rel} \approx \frac{t}{t_0}$$

Como  $\eta_{rel}$  tem como valor limite 1, podemos ainda definir a *viscosidade específica*,  $\eta_{sp}$ , como:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{t - t_0}{t_0}$$

## Formas de Expressar a Viscosidade



$$t = \frac{8\eta\ell}{\pi g \rho r^4} \int_{h_1}^{h_2} \frac{\partial V}{h}$$

$$t = \frac{\eta}{A\rho} \Rightarrow \eta = A\rho t;$$

$$\text{onde } A = \frac{\pi g h r^4}{8V\ell}$$

é uma constante característica do viscosímetro

$$\frac{\eta}{\rho} = \text{viscosidade dinâmica}$$

No estudo de soluções poliméricas, estamos interessados no aumento da viscosidade que ocorre quando um polímero é dissolvido em seu solvente.

- Assim, a viscosidade específica representa o aumento fracionário na viscosidade do solvente, causado pela adição do polímero.
- A taxa  $\eta_{sp}/c$ , onde  $c$  é a concentração em peso do polímero na solução, é denominada *viscosidade reduzida* e é uma medida da habilidade do polímero em aumentar a viscosidade do solvente.
- Com o objetivo de eliminar os efeitos da concentração no aumento da viscosidade, a viscosidade reduzida é frequentemente extrapolada para concentração zero, resultando na *viscosidade intrínseca* ( $[\eta]$ ).
- A viscosidade intrínseca é a mais útil das várias designações de viscosidade, pois pode ser correlacionada à massa molar pela equação de Mark-Houwink.

## Resumo dos Tipos de Viscosidade

Nome Comum	Nome IUPAC	Definição
Viscosidade relativa	Razão de viscosidade	$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0}$
Viscosidade específica	-----	$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \approx \frac{t - t_0}{t_0}$
Viscosidade reduzida	Número de viscosidade	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$
Viscosidade inerente	Número de viscosidade logarítmica	$\eta_{iner} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c}$
Viscosidade intrínseca	Número de viscosidade limite	$[\eta] = \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)_{c=0}$

## Tratamento dos Dados de Viscosidade

As concentrações são geralmente expressas em g de polímeros por 100 mL de solvente.

Essas concentrações não devem ser muito altas e, geralmente, são escolhidas de modo que  $\eta_{rel}$  recaia entre 1,1 a 1,5 (normalmente concentrações da ordem de 0,5 g/dL).

As viscosidades relativas obtidas experimentalmente são transformadas em  $\eta_{red}$  e  $\eta_{iner}$ , conforme as definições da tabela acima.

Traça-se então um gráfico dessas viscosidades em função da concentração.

A extrapolação para concentração zero das duas retas obtidas, determina a viscosidade intrínseca.

Equação de Huggins

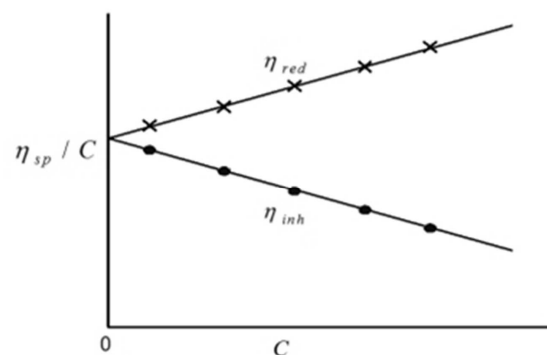
$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$$

Equação de Kraemer

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{iner}$$

Equação de Mark-Houwink

$$[\eta] = KM_v^a$$



Uma vez conhecida  $[\eta]$ , a massa molar  $M_v$  é obtida através da equação de Mark-Houwink.

## Observações Importantes

Os valores de  $K$  e  $a$  na equação de Mark-Houwink são específicos para combinações determinadas de polímero-solvente-temperatura.

O viscosímetro deve estar limpo e livre de poeira.

É recomendável que o viscosímetro tenha um tempo de efluxo > 100 segundos (para que se possa ignorar efeitos cinéticos).

Os viscosímetros mais utilizados nessas determinações são os do tipo Cannon-Fenske e Ubbelohde.

O viscosímetro de Ubbelohde é mais conveniente pois os volumes de solução não precisam ser idênticos e a diluição pode ser feita diretamente.



Cannon-Fenske



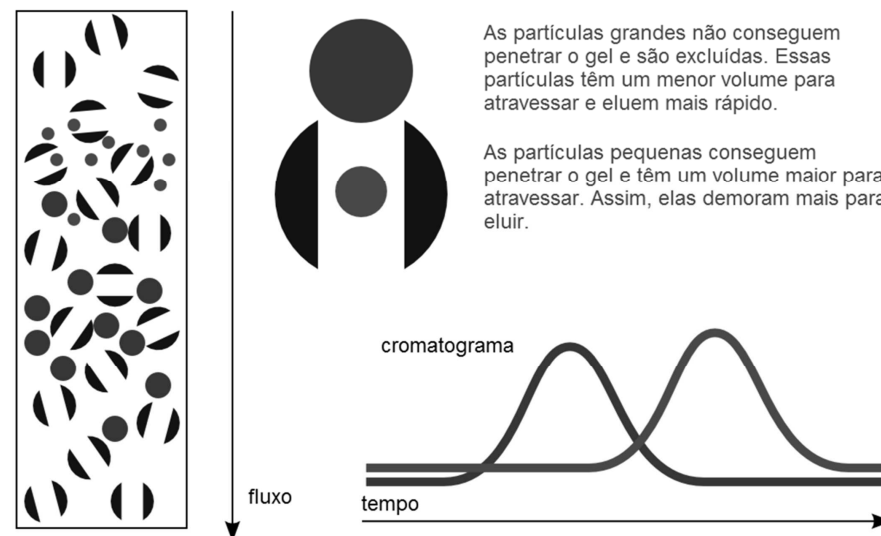
Ubbelohde

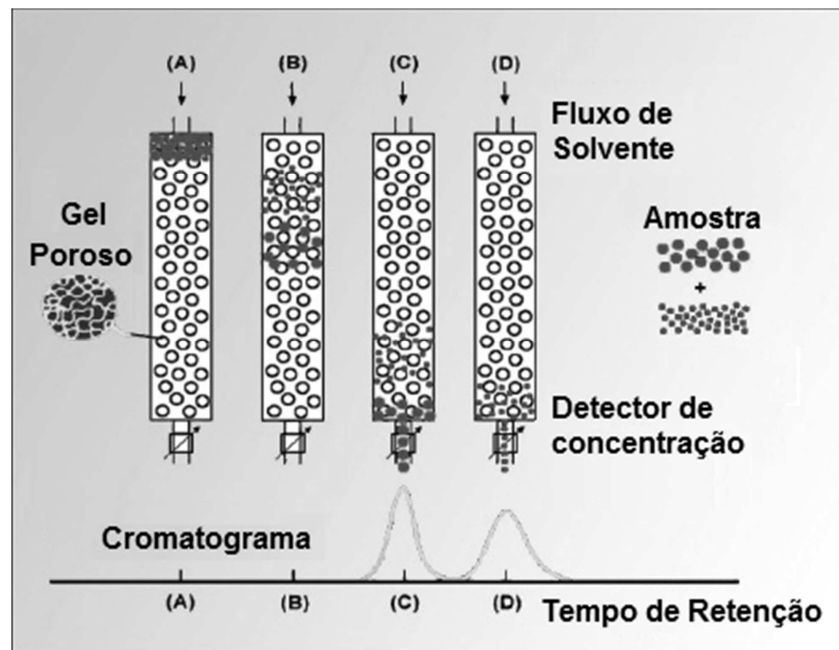
### Alguns valores típicos para as constantes $K$ e $a$

Polymer	Solvent	Temperature, °C	Molecular Weight Range $\times 10^{-4}$	$K \times 10^3$	$a$
Polystyrene (atactic)	Cyclohexane	35	8-42	80	0.50
	Cyclohexane	50	4-137	26.9	0.599
Polyethylene (low pressure)	Benzene	25	3-61	9.52	0.74
	Decalin	135	3-100	67.7	0.67
Poly(vinyl chloride)	Benzyl alcohol	155.4	4-35	156	0.50
	Cyclohexanone	20	7-13	13.7	1.0
Polybutadiene 98% <i>cis</i> -1,4, 2% 1,2	Toluene	30	5-50	30.5	0.725
	Toluene	30	5-16	29.4	0.753
Polyacrylonitrile	DMF	25	5-27	16.6	0.81
	DMF	25	3-100	39.2	0.75
Poly(methyl methacrylate- <i>co</i> -styrene) 30-70 mol %	1-Chlorobutane	30	5-55	17.6	0.67
	1-Chlorobutane	30	4.8-81	24.9	0.63
Poly(ethylene terephthalate)	<i>m</i> -Cresol	25	0.04-1.2	0.77	0.95
	<i>m</i> -Cresol	25	1.4-5	240	0.61

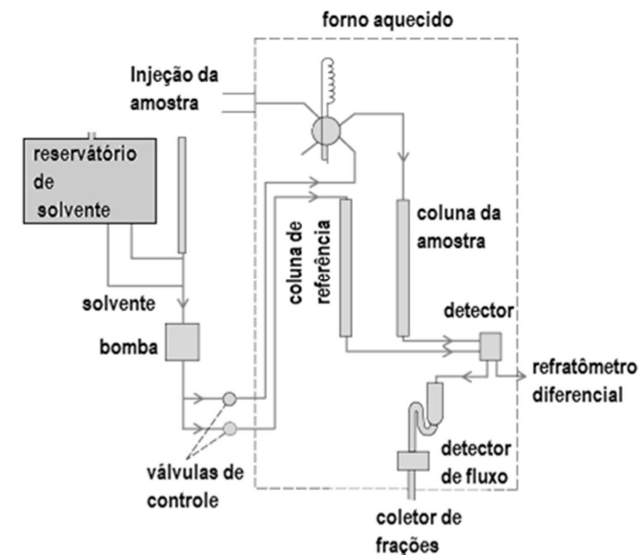
## Princípios (Cromatografia - GPC)

- É o método mais utilizado para a obtenção de distribuição de massas molares.
- Uma solução do polímero é bombeada através de uma coluna recheada com um gel poroso (PS + divinilbenzeno).
- O gel separa as moléculas de polímeros de acordo com o tamanho (volume hidrodinâmico).
- As moléculas pequenas são capazes de difundir pelo interior dos poros, mas as moléculas grandes, não.
- Assim, as frações de maior massa molar eluem primeiro e as de menor massa molar atrasam mais e demoram para eluir.





## Esquema de um Cromatógrafo



**Bombas:** podem ser do tipo pulsante ou contínua (válvulas = volume constante). Velocidade geralmente de 10 mL/min.

**Colunas:** tubos de aço recheados com esferas porosas de PS (5 a 10  $\mu\text{m}$ ). O tamanho dos poros pode variar.

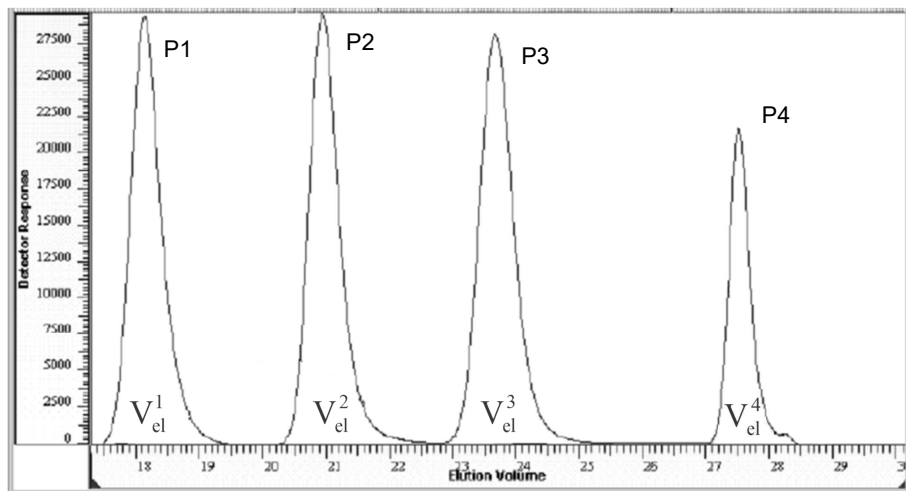
**Detectores:** devem ter alta sensibilidade para determinarem quantitativamente a concentração de polímero nas frações. Os mais comuns empregam RI ou espectrômetro UV-Vis.

**Solventes:** os mais comuns são água, tolueno, THF, DMF, para polímeros solúveis à temperatura ambiente; e TCB para polímeros solúveis a quente.

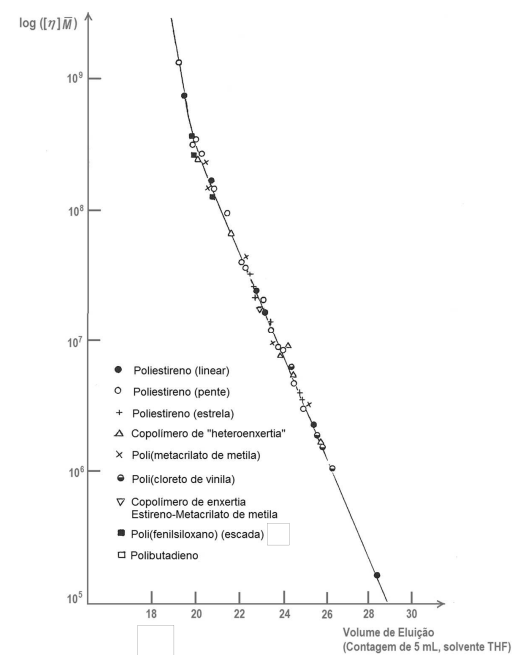
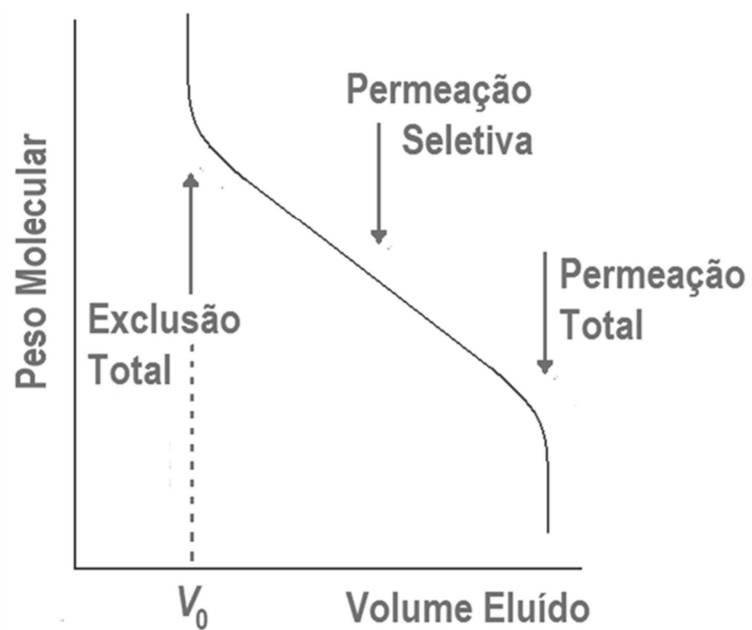
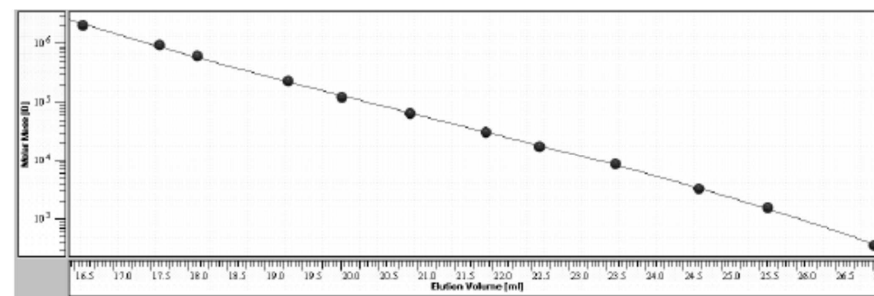
Do mesmo modo que para a viscosimetria, é importante filtrar a solução.

## Tratamento dos Dados

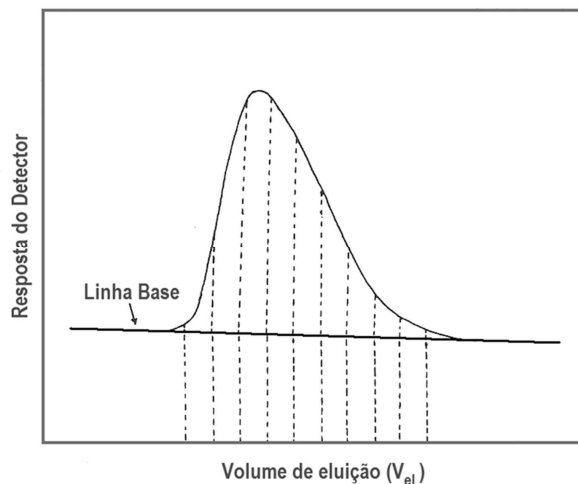
- GPC é um método relativo e, por isso, precisa de calibração com padrões conhecidos.
- A curva de calibração é obtida passando-se pela coluna uma solução de pelo menos duas amostras de polímeros monodispersos (geralmente PS).
- Obtém-se então um cromatograma semelhante ao mostrado a seguir.



- A partir dos volumes de eluição de cada padrão constrói-se a curva de calibração, que geralmente apresenta uma porção reta sobre uma ampla faixa de massas molares.



- A amostra de polímero a ser analisada, frequentemente, é polidispersa. Por isso, o cromatograma obtido tem a seguinte forma:



Nos equipamentos modernos, o cálculo das massas molares médias é feito automaticamente, a partir dos dados de intensidade  $\times$  tempo (volume) de eluição.

## Desvantagens da Técnica de GPC

- Custo dos equipamentos, solventes, padrões, etc.
- Necessidade de calibração
- O valor sendo medido não é a massa, mas sim o volume hidrodinâmico da moléculas de polímero, isto é, o espaço ocupado por uma molécula em solução. A aproximação com a massa molar é válida porque a relação entre o volume hidrodinâmico e massa molar do PS é conhecida e, normalmente o PS é usado como padrão. Entretanto essa relação não é a mesma para todos os polímeros, de modo que é possível obter apenas uma medida aproximada.

## Exercícios

- 1) Comente sobre os diferentes valores da constante  $a$  na equação de Mark-Houwink (como ela se refere a diferentes tipos de polímeros em diferentes condições).
- 2) Qual seria o peso molecular de um polímero hipotético, se sua viscosidade intrínseca fosse 2,3 dL/g sob condições teta? Considere  $K = 3,6 \times 10^{-3}$  dL/g.
- 3) Determine o peso molecular de uma amostra de poliestireno que apresenta uma viscosidade intrínseca de 0,04 dL/g, sendo dados:  $a = 0,60$  e  $K = 1,6 \times 10^{-4}$  dL/g.
- 4) Se os valores das constantes  $K$  e  $a$  na equação de Mark-Houwink valem  $1,0 \times 10^{-2}$  cm<sup>3</sup>/g e 0,5, respectivamente, qual o peso molecular de um polímero cuja solução apresenta uma viscosidade intrínseca de 150 cm<sup>3</sup>/g?

- 5) As tabelas abaixo fornecem os tempos médios de fluxo em um viscosímetro, registrado para soluções de duas de cinco amostras monodispersas de poliestireno em várias concentrações ( $c$ ) em ciclohexano a 34°C. Sob essas condições, o tempo médio ( $t_0$ ) para o ciclohexano é 151,8 s.

Amostra B	
$10^3 \times c$ (cm <sup>3</sup> /g)	$t$ (s)
1,586	158,5
5,553	178,6
7,403	189,6
8,884	199,5

Amostra E	
$10^3 \times c$ (cm <sup>3</sup> /g)	$t$ (s)
1,040	176,1
1,691	195,4
2,255	214,8
2,706	232,4

Determine as viscosidades intrínsecas,  $[\eta]$ , para as amostras B e E. As viscosidades das outras amostras foram avaliadas sob as mesmas condições e são dadas na tabela a seguir, juntamente com os valores de  $M_w$ , determinados por espalhamento de luz.

Amostra de PS	$M_w$ (g/mol)	$[\eta]$ (cm <sup>3</sup> /g)
A	37.000	15,77
B	102.000	–
C	269.000	42,56
D	690.000	68,12
E	2.402.000	–

Utilizando esses dados juntamente com os valores calculados de  $[\eta]$  para as amostras B e E, calcule os valores das constantes da equação de Mark-Houwink para o poliestireno em ciclohexano a 34°C.

O que se pode deduzir sobre a conformação das cadeias de poliestireno sob as condições utilizadas na determinação das viscosidades?

- 6) Descrever como a linearidade da cadeia polimérica afeta a resistência de um polímero.
- 7) Descrever como a presença de ligações cruzadas afeta a elasticidade e a rigidez de um polímero.
- 8) Os polímeros em cada um dos seguintes pares possuem estruturas químicas semelhantes. Discuta as razões para as diferenças nas temperaturas de transição vítrea de cada um..
  - a) Polietileno (~150 K) e polipropileno (~250 K)
  - b) Poli(acrilato de metila) (283 K) e poli(acetato de vinila) (305 K)
  - c) Poli(1-buteno) (249 K) e poli(2-buteno) (200 K)
  - d) Poli(óxido de etileno) (232 K) e poli(álcool vinílico) (358 K)
  - e) Poli(acrilato de etila) (249 K) e poli(metacrilato de metila) (378 K)

9) Descreva a tendência relativa para a cristalização entre os polímeros em cada um dos seguintes pares.

- a) polietileno ramificado e polietileno linear
- b) polietileno e poli(etileno-co-propileno)
- c) polipropileno isotático e polipropileno atático
- d) poli(metacrilato de metila) e polioximetileno

10) Uma amostra de polietileno apresenta densidade de 0,97 g/cm<sup>3</sup>. Determine o grau de cristalinidade dessa amostra. Você esperaria que a estrutura desse polietileno tivesse muitas ou poucas ramificações? Explique.

Dados: densidade de um polietileno amorfo = 0,87 g/cm<sup>3</sup>; dimensões da célula unitária de um polietileno cristalino (em nm):  $a = 0,741$ ,  $b = 0,495$  e  $c = 0,255$

11) Necessita-se desenvolver um novo tipo de polietileno flexível e que apresente resistência ao impacto, para ser utilizado como um filme fino, de tal maneira que sua densidade deve estar entre 0,88 e 0,915 g/cm<sup>3</sup>. Em que faixa deve ficar o grau de cristalinidade desse novo polietileno?

12) A densidade do polipropileno é aproximadamente 0,89 g/cm<sup>3</sup>. Determine o número de unidades repetitivas numa célula unitária de polipropileno cristalino, sabendo-se que o cristal é ortorrômbico e possui as seguintes dimensões (dados em nm):  $a = 1,450$ ,  $b = 0,569$  e  $c = 0,740$ .